# I. Das Dissoziationsgleichgewicht des gasförmigen Kieselfluorwasserstoffs.

# II. Die Absorption des Fluors im Sichtbaren und Ultravioletten.

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde.**

Genehmigt von der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.

Von

**Shing-Hou Chong**

aus Nanking.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 1936.
Tag der Promotion: 14. Oktober 1936.

382

Referenten: Prof. Dr. Bodenstein.

Prof. Dr. Thiessen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

# I. Das Dissoziationsgleichgewicht des gasförmigen Kieselfluorwasserstoffs.

Fluorwasserstoff bildet mit Borfluorid, Siliziumfluorid und Titanfluorid Komplexe, die in wässeriger Lösung als Säuren oder als Anionen von Salzen z. T. sehr beständig sind. Ohne Ionen-Bildung, d. h. als Gas, scheint nur die Verbindung mit Siliziumfluorid einigermaßen existenzfähig zu sein. Messungen über das Gleichgewicht

$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6$$

im Gaszustande, mit und ohne Gegenwart von Wasserdampf, sind von E. Baur vor längerer Zeit mitgeteilt worden[1]). Von diesen haben insbesondere die ohne Wasserdampf ausgeführten Ergebnisse geliefert, die an sich zu einer Berechnung der Gleichgewichtskonstant geeignet sein sollten. Baur hat auch eine solche Berechnung versucht; sie scheiterte daran, daß der Fluorwasserstoff zur Bildung von Molekelkomplexen neigt, die größer sind als $(HF)_1$ und daß über diese Komplexe zahlenmäßiges nicht bekannt war. In der Zwischenzeit hat aber Hildebrand[2]) ältere Messungen von Thorpe und Hambly[3]) über Dampfdrucke und Molekulargewichte des gesättigten Dampfes von Fluorwasserstoff berechnet und gezeigt, daß die Beobachtungen der Annahme genügen, daß die komplexe Form nur aus Molekeln $(HF)_6$ besteht, und daß die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{p^6 HF}{p (HF)_6}$$

der Gleichung folgt

$$\log K = \frac{40.000}{4.571\ T} + 43.145$$

Im Folgenden soll gezeigt werden, bis zu welchem Grade die Messungen von E. Baur unter Zuhilfenahme dieser Bestimmungen des Gleichgewichts der Fluorwasserstoff-Molekeln darstellbar

[1]) E. Baur, Zeitschr. f. phys. Chem. 48, 483. 1904.
[2]) Hildebrand. Journ. Am. Chem. Soc. 46, 2183 (1924).
[3]) Thorpe und Hambly, Journ. Chem. Soc. 55, 163.

sind, und es soll über einige eigene Versuche berichtet werden, durch die nach einer anderen Methode als der von Baur benutzten das Gleichgewicht des Kieselfluorwasserstoffs ermittelt werden sollte.

Das von Baur angewandte Verfahren bestand darin, daß er aus Bariumsilikofluorid und konzentrierter Schwefelsäure gasförmigen Kieselfluorwasserstoff (oder ein äquivalentes Gemenge von $2HF + SiF_4$) entwickelte, mit diesem Gemenge eine durch Quecksilber abgeschlossene Bürette füllte, bei mehreren Drucken zwischen 681 und 1353 mm Hg das Gasvolum ermittelte und nach Beendigung einer Reihe solcher Messungen den Inhalt der Bürette in ein System von Absorptionsröhren drückte, in denen das Gas in Natronkalk absorbiert wurde und so zur Wägung gebracht werden konnte. Dabei war das Entwicklungsgefäß aus Platin, die Gasleitungen und die Bürette mit Wachs überzogen und die Verbindungsstücke aus mit Quetschhähnen verschließbaren Gummischläuchen hergestellt, so daß eine Reaktion zwischen dem Fluorwasserstoff des Gases und den Gefäßwänden ausgeschlossen war.

Seine Methode ergibt also eine Reihe von Gasdichten für die angewandten Drucke und für die benutzten Temperaturen, die 23°, 31.5° und 42° betrugen, nach unten wohl durch die zufällige Zimmertemperatur, nach oben durch das Erweichen und Schmelzen des Wachsüberzuges begrenzt.

Die Feststellungen von Hildebrand über das Gleichgewicht zwischen HF und $(HF)_6$ erlauben nun, diese Messungen völlig exakt zu berechnen. Es sind in dem Gas folgende Molekelarten vorhanden, deren Partialdrucke (in mm Hg) durch die unter den einzelnen stehenden Buchstaben ausgedrückt seien:

| HF | $(HF)_6$ | $SiF_4$ | $H_2SiF_6$ |
|---|---|---|---|
| w | x | y | z |

Dann haben wir für die Ermittlung dieser vier Unbekannten folgende vier Gleichungen:

I. $w + x + y + z = P$
dem Gesamtdruck

II. $w + 6x + 2z = 2(y+z)$,
weil $2HF$ und $SiF_4$ in äquivalenten Mengen entwickelt werden.

III. $w^6 = x \cdot K$
gemäß den Feststellungen von Hildebrand, wo log K die Werte hat

$23^0$ : log K = 13,635 $31,5^0$ : log K = 14,455
$42^0$ : log K = 14,345

IV. $20.0\ w + 120.1\ x + 104{,}1\ y + 144.1\ z = M \cdot P$
wo M das von Baur mitgeteilte mittlere Molekulargewicht darstellt.

Diese Gleichungen können in folgender Weise verwendet werden:

I x 144.1 — IV:

V. $124\ w + 24\ x + 40\ y = 144\ P - PM$

II x 40 + V:

$144\ w + 144\ x = 144\ P - PM$

VI. $w + x = a, \quad a = P\left(1 - \frac{M}{144}\right)$

aus III folgt dann:

VII. $w + \frac{w^6}{K} = a$

VIII. $x = \frac{w^6}{K}$

IX. $y = \frac{w + 6x}{2}$

X. $z = P - (x + y + z)$

Beispiel: bei 23° c $K = 4.32 \times 10^{13}$ $\log K = 13.635$
$P = 1000$ $M = 82.7$
$a = 427$

$$w + \frac{w^6}{4.32 \times 10^{13}} = 427$$

$w = 370.7$

aus VIII: $x = 60$
aus IX: $y = 326$
aus X: $z = 243$

Baur hat mit zwei verschiedenen Füllungen seiner Bürette Messungen ausgeführt; deren naturgemäß ziemlich stark streuende Einzelwerte hat er graphisch zusammengefaßt und für jede Versuchstemperatur durch eine Gerade dargestellt. Das ist sicherlich nicht ganz korrekt, es ist kein Grund vorhanden, warum es eine Gerade sein soll, die bei diesem komplizierten System Gesamtdruck und Gasdichte vereinigt. Aber die vorhandenen Beobachtungen werden durch die drei Geraden recht gut wiedergegeben, wollte man gekrümmte Kurven benutzen, um noch besseren Anschluß zu erhalten, so müßte man diese bei 31.5° schwach konkav zeichnen, bei 42° recht deutlich konvex, was natürlich sinnlos wäre.

Man kann also unbedenklich diese Geraden als Ausdruck der Versuchsdaten benutzen, der so genau ist, wie diese Daten selbst. Und dann erhält man für je drei Drucke bei den drei Temperaturen folgende Tabelle, welche die gemessenen Gesamtdrucke, die berechneten Partialdrucke der einzelnen Molekelarten, alle in mm Hg, und den log der Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{p^2H \cdot p_{SiF_4}}{p_{H_2SiF_6}}$$

enthält.

**Tabelle 1.**

| Temp. C° | Gesamtdruck p mm | Molekular gewicht | HF mm w | $(HF)_6$ mm x | $SiF_4$ mm y | $H_2SiF_4$ mm z | $K.10^{-3}$ | lg.K |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 23° | 1300 | 83.2 | 414 | 116 | 555 | 215 | 810 | 5.65 |
| 23 | 1000 | 82.7 | 371 | 60.4 | 366 | 203 | 248 | 5.39 |
| 23 | 700 | 82.3 | 287 | 12.9 | 182 | 218 | 68.7 | 4.84 |
| 31.5° | 1300 | 82.6 | 499 | 54.2 | 412 | 335 | 306 | 5.49 |
| 31.5 | 1000 | 82.0 | 413 | 17.4 | 259 | 311 | 142 | 5.15 |
| 31.5 | 700 | 81.3 | 302 | 2.66 | 159 | 236 | 61.4 | 4.79 |
| 42 | 1300 | 82.1 | 547 | 12.1 | 310 | 431 | 215 | 5.33 |
| 42 | 1000 | 81.3 | 433 | 2.98 | 226 | 339 | 126 | 5.10 |
| 42 | 700 | 80.4 | 301 | 0.334 | 151 | 228 | 60.0 | 4.78 |

Die so ermittelten log K sind nun gewiß nicht sehr konstant, sie zeigen sogar eine unverkennbare Tendenz gegen kleine Drucke zu fallen. Immerhin erscheinen diese Ungenauigkeiten nicht allzu groß, wenn man bedenkt, wie klein die Unterschiede der Molekulargewichte sind, auf denen die ganze Berechnung basiert, und wie stark daher die Versuchsfehler sich bemerkbar machen müssen.

Es schien daher aussichtsreich, die Messungen nach einer derartigen Versuchsfehlern weniger unterworfenen Methode zu wiederholen. Als solche wählte ich die Folgende:

In ein Gefäß von bekanntem Volum und definierter Temperatur wurde Fluorwasserstoff eingefüllt; sein Druck wurde gemessen und ergab mit der Konstante von Hildebrand auf HF und $(HF)_6$ verteilt, die beiden Partialdrucke und damit die Gesamtmenge von Fluorwasserstoff $p_1$. Nun wurde aus einer Gasbürette eine abgemessene Menge Siliziumfluorid hinzugefügt. Ihre Menge ergab im Verein mit dem bekannten Volum des Gefäßes den Druck,

den dies — praktisch ideale — Gas dem des Fluorwasserstoffs hätte hinzufügen müssen, wenn keine Reaktion eingetreten wäre. Statt des so berechneten Druckes wurde infolge der Vereinigung zu $H_2SiF_6$ ein kleinerer beobachtet.

Diese Messungen enthalten im Verein mit den Hildebrand'schen Gleichgewichtskonstanten alle Daten, die zu einer Verteilung des Gesamtdrucks auf die einzelnen Molekelarten nötig sind und erlauben daher die Konstante des Gleichgewichtes $2HF + SiF_4 = H_2SiF_6$ zu berechnen; der Weg dazu soll weiter unten dargelegt werden.

Für diese Messungen stand ein Platingefäß zur Verfügung, das mit einem Platin-Ventil und einem Membranmanometer verbunden war. Es hatte vorher für Versuche über die Reaktion $H_2 + F_2 = 2HF$ gedient, auch unter Anwendung von Belichtungen und war deshalb mit einem Fenster versehen, das mit einem Flußspatkegel verschlossen war, das für meine Messungen natürlich unnötig war, aber sie auch in keiner Weise störte.

Das Gefäß war zylindrisch, 170 mm lang, 42 mm Durchmesser. Durch besondere Anordnung war dafür gesorgt, das es leer gepumpt werden konnte, ohne vom äußeren Luftdruck zusammengedrückt zu werden. Durch eine Kapillare aus Silber stand es in Verbindung mit dem Membranmanometer nach Klingler und Kornfeld[4]), bei dem die Durchbiegung einer Membran von Platiniridium auf einen Spiegel übertragen und mittelst eines Lichtzeigers auf einer Skala abgelesen werden konnte. Die Anordnung erlaubte einem vor der Membran liegenden am Quecksilbermanometer gemessenen Druck von 38 mm gegenüber, den Innendruck mit sehr großer Genauigkeit abzulesen (1 mm Hg war 26,3 mm auf der Skala). Doch wurde diese Genauigkeit nicht ausgenutzt, weil die Versuche orientierender Art waren.

Der verwendete Fluorwasserstoff war dem Institut in Form einer mehr als 99prozentigen Flüssigkeit in einer Stahlflasche von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, zur Verfügung gestellt worden. Er wurde, natürlich unter Verwerfung der ersten ausströmenden Mengen, ohne weitere Reinigung benutzt.

Siliziumfluorid wurde durch Erhitzen von sorgfältig getrocknetem Bariumsilikofluorid gewonnen und, wieder unter Verwerfung der zunächst entwickelten Mengen, in einem evakuiert gewesenen Glaskolben von 2 l aufbewahrt. Ein geringer Angriff der Glaswände deutete auf die Anwesenheit von Fluorwasserstoff, der durch

[4]) Zeitschrift für physik. Chem. B 4, 37 (1929).

Hydrolyse leicht gebildet worden sein konnte, aber dann durch die Glaswände gebunden und für die Messungen unschädlich gemacht wurde.

Eine Analyse des Siliziumfluorids wurde in der Weise vorgenommen, daß eine nach Druck, Temperatur und Volum möglichst genau bestimmte Menge in einer Lösung von Chlorkalium in 50 % Alkohol aufgefangen wurde. Es bildete sich beim Lösen Kieselfluorwasserstoffsäure, die sich mit dem Chlorkalium zu Kieselfluorkalium und Salzsäure umsetzte. Die Salzsäure wird mit Natronlauge titriert unter Anwendung von Cochenille als Indikator. Dabei verbrauchten z. B. 45.7 cc $SiF_4$ (21.4° C 768 mm) 15.37 cc NaOH 0.160 n. Es wurden 44.2 cc $SiF_4$ rein befunden, was einem Reinheitsgrad von 96.8 % entspricht. Die Verunreinigung sind Gaseinschlüsse und Adsorbate aus dem Bariumsilikofluorid.

Mit dieser Anordnung wurden einige Messungen ausgeführt, und zwar bei 28.8° C, die durch Wassermantel und Dewargefäße aufrecht erhalten wurden. Die unmittelbar gemessenen Daten sind die folgenden:

**Tabelle 2.**

| $(HF)_n$ mm | $SiF_4$ cc 20.8°, 760 mm | $SiF_4$ mm | Rein $SiF_4$ mm | $(HF)_n + SiF_4$ $P_o$ | $P_1$ $(HF)_n + SiF_4 + H_2SiF_6$ | $P_o - P_1$ mm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 261 | 65.4 | 250 | 242 | 511 | 502 | 9 |
| 251 | 115 | 437 | 423 | 688 | 678 | 10 |
| 450 | 67.0 | 256 | 248 | 706 | 700 | 6 |
| 180 | 73.2 | 280 | 271 | 460 | 454 | 6 |

Die gemessenen Differenzen zwischen dem aus der Summe der Komponenten berechneten und dem gefundenen Druck sind auffallend klein und auffallend wenig wechselnd, so daß der Verdacht aufkam, daß entweder so gut wie keine Bildung von $H_2SiF_6$ stattgefunden habe, oder irgend ein Fehler in den Versuchen vorhanden sei. Eine korrekte Berechnung zeigte indessen, daß Beides nicht der Fall war, weil die durch den Zusammentritt von 2HF und $SiF_4$ bedingte Druckabnahme zum größten Teil durch den Übergang von $(HF)_6$ in HF kompensiert wird.

Zu dieser Berechnung können die Messungsergebnisse in folgender Weise verwendet werden, wobei wieder die Partialdrucke der einzelnen Gase nach der Umsetzung bezeichnet werden

| für HF | $(HF)_6$ | $SiF_4$ | $H_2SiF_6$ |
|---|---|---|---|
| mit w | x | y | z |

Für den Fluorwasserstoff vor der Umsetzung seien die entsprechenden Werte $w_0 + x_0 = p_{oHF}$, während für die zugesetzte Menge $SiF_4$, bei der es gleichgültig ist, ob das $SiF_4$, als solches oder als $H_2SiF_6$ vorhanden ist, $p_{o\,SiF_4} = y + z$ ist.

Nun zerlegen wir $w_0 + x_0$ durch Probieren so, daß $w_0 = x_0 K$ ist, und erhalten so die Einzelwerte $w_0$ und $x_0$. Ferner ist der Druck $P_0$, der sich ohne Reaktion als Summe beider Gase einstellen müßte,

$$w_0 + x_0 + y + z = P_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1$$

Durch die Reaktion ändern sich die Konzentrationen, es ist jetzt

$$w + x + y + z = P_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2$$

Die Differenz beider Größen ist

$$w_0 + x_0 - w - x = P_0 - P_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3$$

die Differenz des als Summe berechneten Drucks und des gemessenen. Das liefert

$$w + x = P - P_0 + w_0 + x_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4$$

Rechts stehen nach obigem bekannte Größen, sie liefern die Summe $w + x$ und ihre Verteilung auf beide Summanden nach $w = x$. K liefert wiederum die einzelnen. Andererseits ist, weil die absolute Menge HF gleichgültig, ob als $HF_1$ $(HF)_6$ oder $H_2SiF_6$ vorhanden, natürlich konstant ist,

$$w_0 + 6x_0 - w - 6x - 2z = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5$$

3—5 liefert

$$5x - 5x_0 + 2z = P_0 - P \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6$$

$$2z = P_0 - P + 5x_0 - 5x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7$$

Damit ist der Partialdruck von $H_2SiF_6$ ermittelt, und da der von HF (w) $(HF)_6$ (x) auch bekannt, und der von $SiF_4$ (y) sich als $p_{o\,SiF_4} - z$ ergibt, so sind alle Daten gegeben, um die Gleichgewichtskonstate zu berechnen.

Die Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse. Ihre einzelnen Säulen bedürfen nach dem Vorausgegangenen keiner Erläuterung.

**Tabelle 3.**

Vor dem Einlassen von $SiF_4$

| HF | $H(F)_6$ | $\log K_{HF}$ | $\lessgtr$ HF |
|---|---|---|---|
| $w_0$ | $x_0$ | $\log w^6_0/x_0$ | $w_0 + 6\,x_0$ |
| 252 | 9.0 | 13.45 | 306 |
| 243 | 8.0 | 13.41 | 291 |
| 363 | 86.8 | 13.42 | 884 |
| 179 | 1.23 | 13.42 | 186 |

Nach dem Einlassen von $SiF_4$

| HF | $(HF)_6$ | $\log K_{HF}$ | $SiF_4$ | $H_2SiF_6$ | $\lesssim$ HF | $\log K_{H_2SiF_6}$ | $10^4 K_{H_2SiF_6}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| W | x | $\log w^6/x$ | y | z | w+6x+2z | $\log w^2y/z$ | $w^2y/z$. |
| 243,7 | 8,3 | 13,40 | 235 | 6,2 | 306 | 6,35 | 224 |
| 234,7 | 6,2 | 13,42 | 413 | 9,5 | 291 | 6,38 | 239 |
| 361 | 8,3 | 13,42 | 236 | 12,5 | 884 | 6,39 | 245 |
| 173 | 1,0 | 13,42 | 286 | 3,3 | 186 | 6,39 | 245 |

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, zeigen die Konstanten für die Dissoziation des $H_2SiF_6$ recht befriedigende Übereinstimmung. Ihr Mittelwert, lg k = 6.38 ist merklich größer als der größte der aus Baur's Messungen abgeleitete, der 5.65 bei 23°, daher etwa 5,8 bei 20.8° betragen würde. Der Grund dürfte in der Tatsache liegen, daß das von Baur untersuchte Gas sicher Fluorsulfonsäure enthalten hat. Sie ist eine unvermeidliche Verunreinigung der Flußsäure, wenn man sie aus Flußspat und konzentrierter Schwefelsäure entwickelt, und da bei der Temperatur der Entwicklung des Kieselfluorwasserstoffs dieser zum größten Teil dissoziiert ist, so muß das Gleiche hier auftreten.

Nun bewirkt die Verdünnung mit $SO_3HF$, dessen Molargewicht 100 ist, schon eine geringe Erhöhung des beobachteten mittleren Molargewichts von etwa 82, und da es sich an dessen Abnahme beim Verdünnen nicht beteiligt, eine um so größere, je geringer der Druck ist. Darüber hinaus aber fälscht sie das Verhältnis von HF zu $SiF_4$, das 2 : 1 sein sollte, aber durch den Ausfall von HF kleiner wird. Das macht natürlich die ganze Rechnung unsicher, und es muß sich wieder dahin auswirken, daß die Konstante, in die (HF) mit dem Quadrat eingeht, zu klein ausfallen muß.

Danach können die Messungen von Baur nicht als zuverlässig angesehen werden. Die von mir ausgeführten sind frei von solchen Unsicherheiten. Natürlich wäre es zweckmäßig, sie zu vermehren und auf andere Temperaturen auszudehnen. Das war mir leider aus äußeren Gründen nicht mehr möglich, und ich muß mich daher begnügen, den Weg gewiesen zu haben, wie die Konstante der Dissoziation des Kieselfluorwasserstoffs exakt zu bestimmen ist.

## II. Die Absorption des Fluors von sichtbarem und ultraviolettem Licht.

Die Lichtabsorption des Fluors ist von v. Wartenberg[5]) gemessen worden, doch sind seine Messungen mehr orientierender Art. Er verwendete ein Glasrohr, das mit aufgekitteten Quarzfenstern verschlossen war. Mit beiden Stoffen reagiert Fluor ziemlich flott unter Bildung von Siliziumfluorid und Sauerstoff, und wenn auch strömendes Fluor verwendet wurde, so ist doch bei dem durch Mattätzung des Glases erwiesenen Statthaben der Reaktion eine störende Verunreinigung durch Siliziumfluorid nicht ausgeschlossen.

V. Wartenberg hat sich zudem begnügt, mit einem mäßig langen Rohr die Absorption in den Gebieten zu messen, wo sie einigermaßen kräftig ist. Hier ist das Spektrum kontinuierlich. Es erschien denkbar — wenn auch nicht gerade sehr aussichtsvoll — durch Ausdehnung der Beobachtungen gegen längere Wellen in ein Bandengebiet zu gelangen und womöglich die für die Dissoziationswärme maßgebende Konvergenzstelle zu bestimmen. Es sei vorweggenommen, daß das nicht gelang; trotz eines außerordentlich langen Beobachtungsrohrs wurde die Absorption bald zu schwach, um hierüber Aufklärung zu liefern.

### Darstellung des Fluors.

Für die Darstellung des Fluors wurden Erfahrungen und Apparatur von Krekeler und Jokusch[6]) herangezogen. Das Fluor wird durch Elektrolyse einer Kaliumbifluorid-Schmelze in einer Magnesium-Apparatur entwickelt, die als Anode einen dicken Kohlestab und als Kathode eine mehrfach durchbohrte Silberplatte enthält. Die Anordnung enthält ein Diaphragma, das den an der Kathode sich entwickelnden Wasserstoff von dem an der Anode entstehenden Fluor trennt. Wenn durch längere Elektrolyse das $KHF_2$ von seinem geringen Wassergehalt befreit ist, gelingt es, ein Fluor von 99 % Reinheit zu erzeugen.

Die Verunreinigungen des Fluors bestehen aus $0_2$, HF und $CF_4$. HF wird zunächst in einem mit KF gefüllten Absorptionsturm absorbiert, die letzten Reste werden durch flüssigen Sauerstoff ausgefroren. Es wird so praktisch vollständig beseitigt und mit ihm nahezu alles $CF_4$. Die geringen Sauerstoffmengen geben keine Absorption im untersuchten Gebiet. Auch der noch kleinere

[5]) Z. f. phys. Chem. Bodenstein-Festband Seite 61. 1931.
[6]) H. Krekeler Inaug. Diss. Berlin 1930.

Gehalt des Fluors an $CF_4$ ist so gering (unter 0,2 %)[7]), daß seine Absorption ebenfalls vernachlässigt werden kann.

Die Prüfung der Reinheit des Fluors wurde nach einer Methode vorgenommen, die schon von Jockusch[8]) benutzt worden ist. Sie wird in folgender Weise ausgeführt: Ein Gefäß von genau bestimmten Volumen und Temperatur wird zunächst mit reinem Sauerstoff gefüllt. Es wird dann von dem Fluor des Elektrolyseurs — das von HF und fast allem $SiF_4$ durch die oben genannten Hilfsmittel befreit ist — so lange durchströmt, bis der Sauerstoff fast völlig verdrängt ist. Nun wird es mittelst sauerstoffreien Stickstoffs durch ein Silbergefäß gedrückt, in dem es von feinem Silberpulver bei 200 ° C vollkommen absorbiert wird. Hinter diesem Gefäß liegt eine elektrisch geheizte Kupferspirale, die den Sauerstoff aufnimmt. Wägungen des Silbergefäßes und der Kupferspirale vor und nach der Reaktion geben die Gewichte von Fluor und Sauerstoff.

Die Methode von Jockusch wurde nur insofern modifiziert, als das Gefäß für die Fluorprobe aus Magnesium bestand — bei ihm aus Quarz —. Seine Größe von 25° cc erlaubte eine hinreichend genaue Bestimmung durch Wägung auch für den stets nur in kleinen Mengen vorhandenen Sauerstoff.

## Versuchsanordnung.

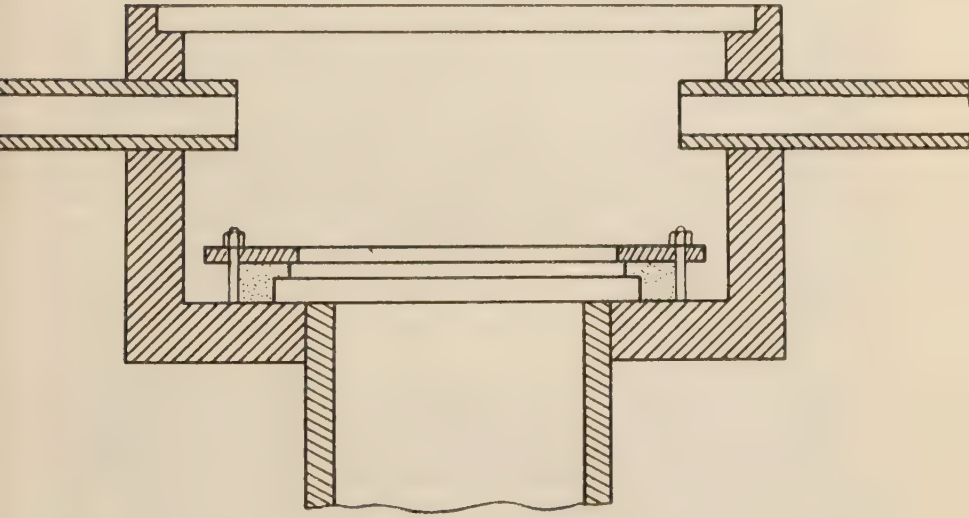
### Messung der Lichtabsorption:

Für die Messungen der sehr schwachen Absorption im sichtbaren Gebiet stand ein Kupferrohr (I) von 9 m Länge zur Verfügung, das an den Enden mit Flußspatfenstern versehen war. Um jeden Austritt von Fluor in den Raum der Spektralapparate zu vermeiden, war vor den Flußspatfenstern je ein mit Quarzplatten verschlossener Schutzraum angeordnet, der luftleer gehalten wurde. Die Abdichtung der Fenster ist aus der Figur 1 zu ersehen. Der Gummiring war durch eine metallene Fassung vor der Berührung mit Fluor fast vollständig geschützt. Da die Länge des Laboratoriumsraums nicht ausreichte, wurde der Strahlengang in der Mitte umgebogen, durch einen außerhalb des Rohres befindlichen Metallspiegel aus KA-Stahl. Da die Absorption im Ultravioletten stark zunimmt, genügte hier ein Rohr von 1 m Länge bei einem Fluordruck von 100 mm Hg. Ein solches Rohr (II) wurde in der gleichen Art und mit demselben Fensterverschluß konstruiert.

[7]) Helmut Jockusch, Dissertation Berlin 1932.
[8]) l. c.

Die Rohre waren mit Platinventilen versehen und konnten leergepumpt und dann mit Fluor gefüllt werden. Das geschah bei dem kurzen Rohr in dem Laboratoriumszimmer, wo der Fluor-Entwickler stand, aus der Fluorleitung, wonach das Rohr abgenommen und in den Strahlengang gestellt wurde. Das lange Rohr mußte im Spektrographenzimmer gefüllt werden. Eine kleine Magnesiumflasche mit Platinventil erlaubte das Fluor dorthin zu bringen.

*Fig. 1*



Die Versuchsanordnung war die übliche, wie für quantitative Absorptionsaufnahmen. Das Licht der Lichtquelle wurde durch eine Sammellinse annähernd parallel gemacht, durchsetzte das Absorptionsrohr und wurde dann durch eine weitere Linse auf den Spalt des Pektrographen abgebildet. In den Strahlengang konnte ein rotierender Sektor gestellt werden, der den Lichtstrom meßbar zu schwächen erlaubte.

Als Lichtquelle diente im sichtbaren Gebiet eine Wolfram-Punktlichtlampe, deren Stromaufnahme während der einzelnen Aufnahmen konstant gehalten wurde. Im Ultravioletten benutzte ich

eine Wasserstofflampe nach Bay-Steiner[9]) oder eine Quecksilberlampe. Die letztere konnte deshalb Anwendung finden, weil sich in der kontinuierlichen Absorption keinerlei Feinstruktur zeigte. Im Sichtbaren stand ein kleiner Glasspektrograph von Schmidt und Hänsch zur Verfügung; im ultravioletten Gebiet ein Steinheil-Quarzspektrograph, der eine Dispersion von 9 A.E./mm bei 2500 A.E. lieferte, und ein Hilger-Quarzspektrograph von ähnlicher Dispersion. Als Platten wurden im allgemeinen Agfa-Isochromplatten benutzt neben der Opta-Lumière.

Zur quantitativen Bestimmung des Absorptionsverlaufs wurde eine photographisch-photometrische Methode angewandt. Auf ein und derselben photographischen Platte wurden Aufnahmen bei verschiedenen Fluordrucken gemacht. Dann wurden bei leergepumptem Absorptionsrohr Schwärzungsmarken mit dem rotierenden Sektor auf die Platte gedruckt. Alle Aufnahmen hatten eine gleich lange Belichtung. Die Photometerkurve gibt dann unmittelbar die zu jeder Schwärzung gehörende Lichtschwächung $J:J_0$. Die Beziehung der durch Absorption im Fluor hervorgerufenen Schwärzungen auf sie wurde auf Grund von Photometrierungen vorgenommen, die in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführt wurden. Bei den Aufnahmen, die mit einem kontinuierlichen Emissionsspektrum als Lichtquelle hergestellt wurden, wurden die Wellenlängen durch neben gedruckte Quecksilberlinien geeicht.

Druckmessung:

Die Druckmessung des eingelassenen Fluors wurde an einem Quecksilbermanometer vorgenommen, über dessen mit dem Fluor in Berührung kommenden Schenkel eine 5 cm hohe Säule konzentrierter Schwefelsäure geschichtet war. Nur während der Druckablesung wurde das Platinventil zum Manometer geöffnet. Der Druck wurde vor und nach den Aufnahmen gemessen. Eine Druckänderung konnte nicht festgestellt werden. Dieser $F_2$-Druck wurde noch einmal korrigiert durch das Resultat der Fluor-Analyse. Die Analyse wurde nicht an dem zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten verwendeten Fluor vorgenommen, sondern an dem Fluorstrom des Elektrolyseurs kurz vor oder nach der Füllung des Absorptionsrohres. Da die Elektrolyse mit immer gleicher Temperatur und gleicher Stromstärke betrieben wurde, und so ein Fluor von gleichmäßiger Reinheit entwickelt wurde, war das durchaus statthaft.

[9]) Z. f. phys. Chem. B. 1, 239 (1929).

**Der Extinktionskoeffizient von Fluor im sichtbaren und ultravioletten Gebiet.**

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz gilt für eine normale Absorption:

$$\log J_0/J = \alpha \, p \, . \, l$$

Hier bedeuten: $J_0$ die auffallende, J die durchgelassene Intensität, $\alpha$ den Absorptionskoeffizienten, $\alpha$ p den Druck der absorbierenden Gase in Atmosphären und l ist die Absorptionsweglänge. Dabei ist vorausgesetzt, daß jedes Molekül ungestört durch seine Nachbarn absorbiert. Es war daher für das Fluor zunächst noch zu prüfen, ob ein linearer Zusammenhang zwischen $\log J_0/J$ und p vorliegt.

**Absorption im Sichtbaren.**

Die mit dem 9 m Rohr vorgenommenen Aufnahmen zeigten sehr bald, daß eine Fluorabsorption im Sichtbaren (praktisch) nicht vorhanden ist. Die Aufnahmen mit Fluor wurden mit dem luftangefüllten Rohr verglichen. Es ergaben sich dabei in Luft sogar manchmal geringere Schwärzungen, also höhere Absorption. Dieser Effekt kann dadurch zustande gekommen sein, daß das Licht bei dem Druck einer Atmosphäre stärker gestreut und von den Rohrwänden absorbiert wurde, als bei den angewandten Fluordrucken von manchmal nur 140 mm Hg. Es läßt sich daher nur eine obere Grenze von den Messungen für den Extinktionskoeffizienten angeben. Es zeigte sich z. B., daß bei 4900 Å die Absorption des Fluors weniger als 5 % betrug. Daraus errechnet sich im Hinblick auf den angewandten Fluordruck von 135 mm Hg und eine Rohrlänge von 900 cm eine obere Grenze des Extinktionskoeffizienten von $1.3 \times 10^{-4}$. Es liegt also keine nennenswerte Absorption vor. Nach kurzen Wellen nimmt die Absorption langsam zu. Man findet für $\lambda = 4070$ einen Extinktionskoeffizienten von etwa $\alpha = 1.9 \times 10^{-3}$. Auch hier ist die Absorption also noch sehr klein. Erst im Ultravioletten gelangt der Extinktionskoeffizient in eine bequem meßbare Größenordnung.

**Extinktionskoeffizient im Ultravioletten.**

Für die Absorptionsmessung im Ultravioletten wurde das kurze Rohr benutzt. Nachdem die für diese Rohrlänge passenden Fluordrucke und die richtigen Belichtungszeiten ermittelt waren, wurden einige voneinander unabhängige Aufnahmen ausgeführt, an denen der Extinktionskoeffizient abgelesen wurde. Die Meßgenauigkeit der beschriebenen Anordnung gestattet, den Extinktionskoeffizient in den Gebieten zur Photometrierung günstiger

Schwärzung auf 10 % zu messen. Bei sehr starker oder sehr geringer Schwärzung ist die Meßgenauigkeit merklich geringer. Das Fluor zeigt in der Gegend von 2850 Å ein Maximum seiner Absorption. Irgend eine Struktur der Absorptionsspektren läßt sich

Tabelle 4.

| in A.E. | $J/J_0$ | $J_0/J$ | log $J_0/J$ | $\delta$ | mm Druck des $F_1$ | Aufn. Nr. | Platte Nr. | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4407 | 0.812 | 1.12 | 0.0492 | 0.023 | 12.2 | 8 | 1 | ▲ |
| 3945 | 0.88 | 1.14 | 0.0569 | 0.0266 | 12.2 | 8 | 1 | „ |
| 3650 | 0.693 | 1.44 | 0.158 | 0.0739 | „ | „ | „ | „ |
| 3338 | 0.495 | 2.02 | 0.305 | 0.143 | „ | „ | „ | „ |
| 3102 | 0.348 | 2.88 | 0.459 | 0.214 | „ | „ | „ | „ |
| 3022 | 0.333 | 3.01 | 0.479 | 0.223 | „ | „ | „ | „ |
| 3561 | 0.777 | 1.29 | 0.111 | 0.085 | 10.0 | 3 | 2 | ○ |
| 3391 | 0.686 | 1.46 | 0.164 | 0.126 | „ | „ | „ | „ |
| 2926 | 0.474 | 2.12 | 0.326 | 0.251 | „ | „ | „ | „ |
| 2700 | 0.485 | 2.07 | 0.315 | 0.230 | „ | „ | „ | „ |
| 3132 | 0.264 | 3.79 | 0.579 | 0.191 | 19.7 | 5 | 10 | × |
| 3055 | 0.232 | 4.31 | 0.634 | 0.210 | „ | „ | „ | „ |
| 2992 | 0.198 | 5.06 | 0.704 | 0.233 | „ | „ | „ | „ |
| 2932 | 0.175 | 5.72 | 0.757 | 0.250 | „ | „ | „ | „ |
| 2875 | 0.162 | 6.18 | 0.791 | 0.262 | „ | „ | „ | „ |
| 2805 | 0.141 | 7.10 | 0.851 | 0.280 | „ | „ | „ | „ |
| 2740 | 0.191 | 5.25 | 0.720 | 0.238 | „ | „ | „ | „ |
| 2680 | 0.228 | 4.38 | 0.641 | 0.213 | „ | „ | „ | „ |
| 2625 | 0.262 | 3.82 | 0.582 | 0.193 | „ | „ | „ | „ |
| 2572 | 0.302 | 3.32 | 0.521 | 0.172 | „ | „ | „ | „ |
| 2535 | 0.328 | 3.15 | 0.484 | 0.159 | „ | „ | „ | „ |
| 2378 | 0.475 | 2.11 | 0.324 | 0.107 | „ | 5 | „ | „ |
| 2378 | 0.262 | 3.82 | 0.582 | 0.106 | 41.8 | 4 | „ | ● |
| 2330 | 0.525 | 1.91 | 0.281 | 0.093 | 19.7 | 5 | „ | × |
| 2330 | 0.328 | 3.04 | 0.483 | 0.0875 | 41.8 | 4 | „ | ● |
| 2330 | 0.245 | 4.08 | 0.611 | 0.092 | 50.1 | 3 | „ | □ |
| 2260 | 0.700 | 1.43 | 0.155 | 0.051 | 19.7 | 5 | „ | × |
| 2260 | 0.587 | 1.71 | 0.233 | 0.0422 | 41.8 | 4 | „ | ○ |
| 2260 | 0.438 | 2.28 | 0.358 | 0.054 | 50.1 | 3 | 10 | „ |
| 2230 | 0.830 | 1.21 | 0.083 | 0.015 | 41.8 | 4 | „ | „ |
| 2230 | 0.750 | 1.34 | 0.127 | 0.019 | 50.1 | 3 | 10 | □ |
| 4070 | . | . | . | $1.9 \times 10^{-3}$ | 135 | | 9 | + |
| 4900 | . | . | . | $1.3 \times 10^{-4}$ | 135 | | 9 | + |

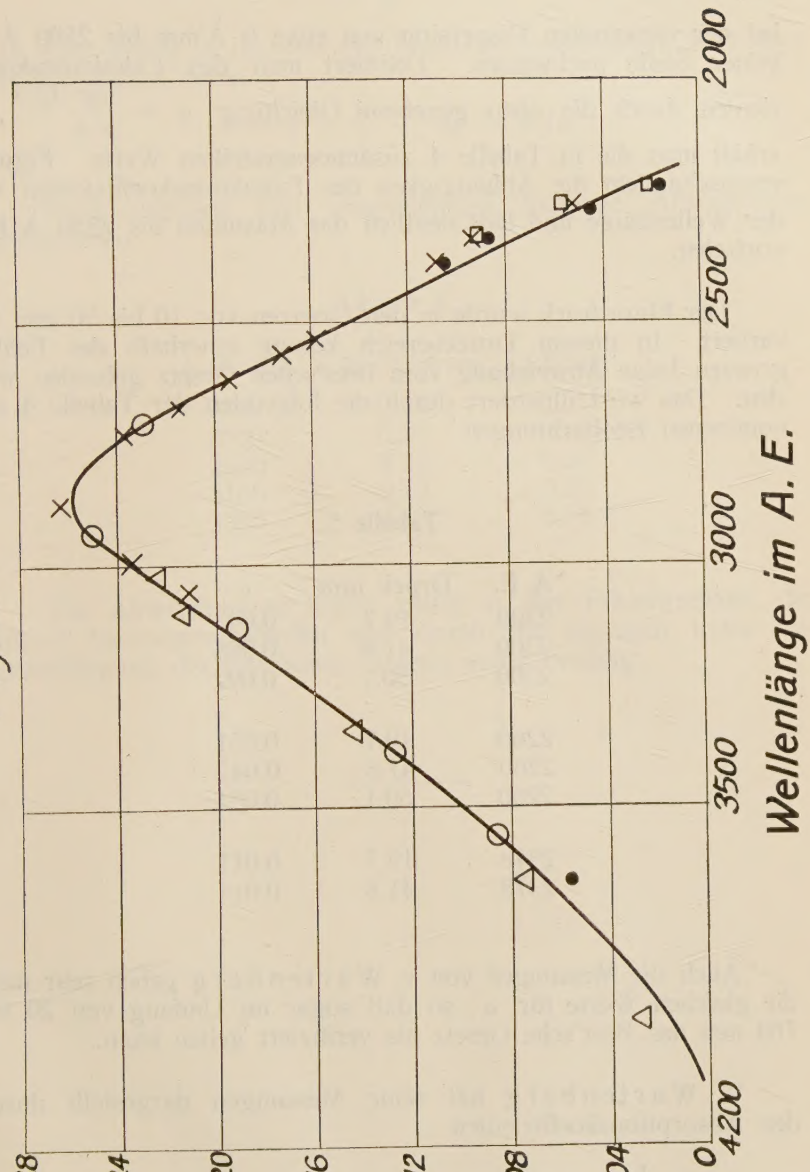

0,28
0,24
0,20
0,16
0,12
0,08
0,04
0
γ
4200
3500
3000
2500
2000
Wellenlänge im A. E.

Fig. 2

bei der verwandten Dispersion von etwa 9 Å/mm bis 2500 Å an keiner Stelle nachweisen. Definiert man den Extinktionskoeffizienten durch die oben gegebene Gleichung $\alpha = \frac{\log J_0/J}{p\ l}$, so erhält man die in Tabelle 4 zusammengestellten Werte. Figur 2 veranschaulicht die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge und läßt deutlich das Maximum bis 2850 Å hervortreten.

Der Fluordruck wurde in den Grenzen von 10 bis 50 mm Hg variiert. In diesem Druckbereich konnte innerhalb der Fehlergrenzen keine Abweichung vom Beer'schen Gesetz gefunden werden. Das wird illustriert durch die folgenden der Tabelle 4 entnommenen Beobachtungen

**Tabelle 5.**

| A. E. | Druck mm | $\alpha$ |
|---|---|---|
| 2300 | 19.7 | 0.093 |
| 2300 | 41.8 | 0.088 |
| 2300 | 50.1 | 0.092 |
| 2260 | 19.7 | 0.051 |
| 2260 | 41.8 | 0.042 |
| 2260 | 50.1 | 0.054 |
| 2378 | 19.7 | 0.011 |
| 2378 | 41.8 | 0.011 |

Auch die Messungen von v. Wartenberg geben sehr nahe die gleichen Werte für $\alpha$, so daß sogar im Umfang von 20 bis 760 mm das Beer'sche Gesetz als verifiziert gelten kann.

V. Wartenberg hat seine Messungen dargestellt durch den Absorptionskoeffizienten

$$k = \frac{\log {}^{I_0}/_{I}}{0.434 \times 4\pi l} \quad \text{oder} \quad \frac{k}{\lambda} = \frac{\log J_0/J}{0.434 \times 4\pi l} = \frac{1}{52.2} \log J_0/J$$

Um diese Werte in die von mir benutzten umzurechen, muß man mit $k/\lambda$ multiplizieren

$$\alpha = k' \cdot \frac{k}{\lambda} \qquad k' = 5.44$$

Dann ergeben sich beispielsweise folgende Absorptionskoeffizienten:

**Tabelle 6.**

| $\lambda$ (A. E.) | v. Wartenberg | Chong |
|---|---|---|
| 2400 | 0.13 | 0.11 |
| 2600 | 0.20 | 0.19 |
| 2900 | 0.23 | 0.26 |
| 3100 | 0.19 | 0.20 |
| 3300 | 0.13 | 0.15 |

Die Abweichungen liegen völlig in den Fehlergrenzen, die älteren Messungen werden also durch die meinigen unter Zugrundelegung der Beer'schen Gesetze völlig bestätigt.

# Lebenslauf.

Ich bin geboren am 6. Januar des Jahres 1901 in Nanking als Sohn des Rektors der Kiangsu Juristischen Hochschule zu Nanking Su Kin Chong. Im Jahre 1918 bestand ich am Chung-Yin Gymnasium die Reifeprüfung. Ich studierte an der staatlichen pädagogischen Hochschule zu Nanking und bestand die Abschlußprüfung. Ich wandte mich dem Studium der Physik, Chemie und Meteorologie an der staatlichen Tungnan Universität zu und erlangte dort den Grad eines Bachelor of Science im Jahre 1925. Danach war ich Assistent der Chemie bei der obengenannten Universität. Im Jahre 1932 (Winter-Semester) studierte ich als Gasthörer an der Universität Berlin. Mein Verbandsexamen legte ich ebenfalls an der Berliner Universität ab.

Vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. M. Bodenstein im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin in der Zeit vom SS 1933 bis WS 1935 angefertigt.

Meine Lehrer waren die Professoren: Bodenstein, Köhler, Riesenfeld, Wehnelt, Günther.

An dieser Stelle möchte ich ihnen gleichzeitig meinen Dank aussprechen.

Verlagsdruckerei Hans Plasnick, Großenhain i. Sa.